Zur Kenntnis der Anthrachinon=merkaptane.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

Karl Hintz

aus

Wiesbaden.

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1912.

Dekan:
Geh. Hofrat Prof. Dr. Stickelberger.

Referent:
Professor Dr. Gattermann.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0047

Allgemeiner Teil.

In den letzten Jahren wurden im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung von Herrn Prof. Gattermann zahlreiche Arbeiten durchgeführt, welche die Darstellung von Merkaptanen der Anthrachinonreihe bezweckten. Die Merkaptane der Anthrachinonreihe sind durchweg Farbstoffe, welche aus schwach essigsaurer Lösung rasch und mit großer Gleichmäßigkeit auf Wolle ziehen. Gattermann war auf Grund folgender Beobachtungen zu der Ansicht gekommen, daß der Farbstoffcharakter der Merkaptane der Anthrachinonreihe darauf beruht, daß die als Merkaptane auf die Faser ziehenden Farbstoffe auf derselben zum Disulfid oxydiert werden: Wenn die Temperatur des Färbebades längere Zeit auf 40—50° gehalten wird, zieht das Merkaptan fast vollständig auf die Wolle auf. Die Färbung ist unter diesen Umständen dem Merkaptan zuzuschreiben; denn beim Seifen wird der größte Teil des Farbstoffes wieder abgezogen; es bleibt nur eine schwache Färbung, welche von kleinen Mengen gebildetem Disulfid herrührt.

Erhitzt man jedoch bis zum lebhaften Sieden, so tritt oberhalb 50° eine Farbenveränderung unter Auf-

hellung ein, und nun ist die Färbung gegen Seife beständig [1].

Es wurde mir nun die Aufgabe gestellt, den Farbstoffcharakter dieser Disulfidfarbstoffe genauer zu untersuchen und einen Beweis dafür zu erbringen, daß die Färbung sich wirklich in der eben beschriebenen Weise vollzieht.

Der Beweis für eine derartige Oxydation des Merkaptans zum Disulfid auf der Faser konnte dadurch erbracht werden, daß man vergleichende Ausfärbungen mit den Merkaptanen und Disulfiden nebeneinander machte. Dies war bisher nicht möglich gewesen, da die Disulfide durchweg in Wasser unlöslich waren. Bei den Sulfosäuren des Anthrachinons sind aber sowohl die Merkaptane, als auch die Disulfide leicht in Wasser löslich, sodaß vergleichende Ausfärbungen ohne weiteres gemacht werden konnten, falls es gelang, die Disulfide in reinem Zustand zu erhalten.

Zur Darstellung der Disulfidsulfosäuren des Anthrachinons schlug ich folgenden Weg ein: Von der α- bezw. β-Anthrachinonsulfosäure ausgehend, stellte ich zunächst nach den Angaben von Rob. E. Schmidt[2] die 1-Nitro-5-Anthrachinonsulfosäure bezw. die 1-Nitro-8-Anthrachinonsulfosäure und die 1-Nitro-6-Anthrachinonsulfosäure bezw. die 1-Nitro-7-Anthrachinonsulfosäure her. Diese Nitrosulfosäuren wurden in Form ihrer schwer löslichen und gut kristallisierenden Kaliumsalze gereinigt und in alkalischer Lösung mit Na_2S reduziert. Aus der alkalischen Lösung schied sich das Reaktionsprodukt kristallisiert aus. Die so erhaltenen Amidosulfosäuren wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit einer Auflösung von $NaNO_2$

[1] Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Math.-naturw. Klasse, Jahrgang 1910, 5. Abhandlung, S. 13.

[2] B. B. 37, 66.

in konzentrierter Schwefelsäure diazotiert und dann mit Eis versetzt. Hierbei fielen die Diazoniumsulfate aus mit Ausnahme in der 1—8 Reihe, bei welcher infolgedessen ein abweichendes Verfahren eingeschlagen wurde. Die Diazoniumsulfate wurden abfiltriert, in Wasser aufgeschlämmt und mit Rhodankalium versetzt. Hierbei bilden sich die Diazorhodanide, welche durch einfaches Verkochen unter Abspaltung von Stickstoff in Kernrhodanide verwandelt werden. Die Rhodanide wurden in Wasser gelöst und mit wässrigem Alkali zum Merkaptan aufgespalten. Hier zeigt sich ein Unterschied gegenüber der bisher allgemein angewandten Methode, bei welcher nur in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali aufgespalten werden konnte. Zur Charakterisierung des Merkaptans wurde ein Methyläther dargestellt und zwar durch Behandeln der warmen wässrigen Lösung mit CH_3J. Die fast momentane Bildung des Äthers ist von einem scharfen Farbenumschlag begleitet; beim Erkalten kristallisiert er in den meisten Fällen gut aus.

Diese Methyläther sind Vertreter einer besonderen Reihe von Farbstoffen, welche sehr rasch und gleichmäßig, mit gelber Farbe auf die Faser ziehen. Die Äther können auch in einfacherer Weise durch direkten Ersatz der Nitrogruppe gewonnen werden. Läßt man nämlich auf Nitroanthrachinonsulfosäuren z. B. $C_2H_5 \cdot SK$ einwirken, so erhält man in glatter Reaktion einen Austausch der Nitrogruppe gegen $S \cdot C_2H_5$. In dieser Weise sind Äthyl-, Phenyl-, Tolyl-Thioäther dargestellt worden, welche entsprechende Ausfärbungen liefern [1].

Zur Darstellung des Disulfids wurde in die ziemlich verdünnte alkalische Lösung des Merkaptans

[1] Uhl, Freiburger Dissertation 1911.

Luft eingeleitet bis zum vollendeten Farbenumschlag und aus der Lösung das Disulfid erhalten. Die Hauptschwierigkeiten lagen bei diesem Verfahren darin, die Stoffe, welche zum Teil sehr leicht in Wasser löslich sind, kristallinisch und in genügender Ausbeute aus ihren Lösungen zu erhalten.

Mit den reinen Merkaptanen und Disulfiden wurden Ausfärbungen aus 5%igem schwach essigsaurem Bade gemacht. Zur Herstellung der Merkaptanlösung wurde Rhodanid in Wasser gelöst, mit wässriger Kalilauge aufgespalten, die Lösung angesäuert und in der Siedehitze gefärbt. Die Auflösung des Disulfids mußte dem Färbebade portionsweise zugesetzt werden, da bei dem außerordentlich raschen Aufziehen auf die Faser sonst leicht intensiver gefärbte Stellen entstanden.

Die Färbebäder der Disulfide wurden vollkommen ausgezogen, die der Merkaptane blieben schwach gefärbt.

Beim Seifen wurde von den mit Disulfidsulfosäuren gefärbten Stücken nichts, von den mit Merkaptansulfosäuren gefärbten Stücken ein sehr geringer Teil abgezogen.

Die Ausfärbungen mit den verschiedenen Disulfidsulfosäuren ergaben sehr klare hellgelbe Farbentöne, während die mit dem Merkaptan gefärbten Stücke meist etwas schwächer und weniger klar gefärbt waren. Wenn man jedoch in Betracht zieht, daß bei der Herstellung des Disulfids aus dem Merkaptan niemals eine theoretische Ausbeute erhalten wird, und daß bei der Oxydation des Merkaptans zum Disulfid auf der Faser Nebenprodukte entstehen, welche die Färbung beeinträchtigen, so erscheint es als eine selbstverständliche Folge, daß die Ausfärbung des reinen Disulfids eine klarere Nuance ergibt als die des Merkaptans, in welcher alle entstehenden färbenden Nebenprodukte mit enthalten sind.

Es wurde also bei diesen Versuchen keine absolute

Gleichheit, aber doch eine außerordentlich weitgehende Übereinstimmung des Farbentones erzielt. Bei gleichmäßiger Behandlung der Merkaptan- und der Disulfid-Ausfärbung mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung wurde in beiden Fällen eine genau übereinstimmende Reduktion zu Merkaptan erzielt.

Durch die vorstehenden Versuche dürfte der Beweis für die Anschauung Gattermanns, bei der Färbung mit dem Merkaptan vollziehe sich auf der Faser eine Oxydation zum Disulfid, geliefert sein.

Die im Folgenden beschriebenen Stoffe sind durchweg in Wasser und Eisessig löslich, in Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich. Sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlen beim Erhitzen.

Experimenteller Teil.

Nitrierung der α-Anthrachinonsulfosäure.

Die zu den Nitrierungen verwandte α- bezw. β-Anthrachinonsulfosäure (Alkalisalz) verdanke ich der Güte der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.

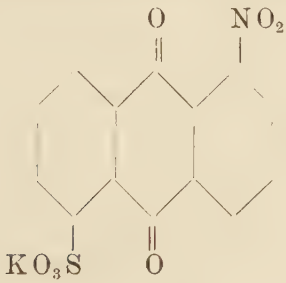
Nach den Angaben von Rob. E. Schmidt (B. B. 37, 66.) verfuhr ich in folgender Weise: 100 g Anthrachinon-α-Sulfosäure wurden in 750 g konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen und dauerndem Rühren auf dem Dampfbad gelöst, mit 45 g rauchender Salpetersäure versetzt und 6 Stunden auf dem Dampfbad unter Umrühren auf 75° erwärmt. Nach meinen Beobachtungen ist bei dieser Temperatur die Ausbeute an 1-Nitro-8-Anthrachinonsulfosäure am größten, bei höherer oder niederer Temperatur entsteht mehr 1-Nitro-5-Anthrachinonsulfosäure. Unter diesen günstigen Temperaturbedingungen wurden annähernd gleiche Mengen 1-Nitro-5-Anthrachinonsulfo-säure und 1-Nitro-8-Anthrachinonsulfosäure erhalten.

Das Nitrierungsgemisch wurde langsam und schließlich in Eiswasser abgekühlt; dabei schied sich die entstandene 1-Nitro-5-Anthrachinonsulfosäure und ein kleiner Teil der 1-Nitro-8-Anthrachinonsulfosäure aus.

Der Niederschlag wurde über Asbest filtriert. In dem Filtrat war dann fast ausschließlich 1-Nitro-8-Anthrachinonsulfosäure enthalten. Um aus dem Niederschlag den größten Teil der 1-Nitro-8-Anthrachinonsulfosäure zu entfernen, wurde derselbe mit wenig Wasser angerührt und über Nacht stehen gelassen. Man erhielt dann nach dem Filtrieren ein wesentlich reineres Produkt von 1-Nitro-5-Anthrachinonsulfosäure.

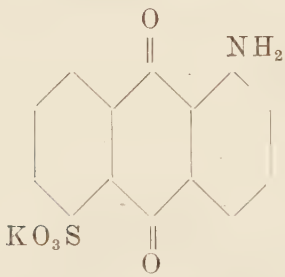
Aus der konzentrierten schwefelsauren Lösung wurde die 1-Nitro-8-Anthrachinonsulfosäure durch Gießen auf Eis ausgefällt. Die beiden rohen Nitrosulfosäuren wurden getrennt weiter verarbeitet.

1-Nitro-5-anthrachinonsulfosaures Kalium.



Die so erhaltene 1-Nitro-5-Anthrachinonsulfosäure wurde in Wasser gelöst und das Kaliumsalz durch Zusatz von gesättigter Chlorkaliumlösung ausgefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser ist das 1-Nitro-5-anthrachinonsulfosaure Kalium völlig frei von 1-Nitro-8-anthrachinonsulfosaurem Kalium, und man sieht unter dem Mikroskop nur noch die regelmäßigen flachen Rhomben, wie sie für das 1-Nitro-5-anthrachinonsulfosaure Kalium charakteristisch sind, und keine Nadeln von 1-Nitro-8-anthrachinonsulfosaurem Kalium mehr.

1-Amino-5-anthrachinonsulfosaures Kalium.



25 g 1-Nitro-5-anthrachinonsulfosaures Kalium wurden in Wasser gelöst, mit 50 ccm 10%iger Kalilauge und dann in der Hitze mit einer Auflösung von 50 g $Na_2S + 9$ Mol. H_2O in Wasser unter Umrühren versetzt. Die ursprünglich orange-rote Färbung schlägt zunächst in grün, später in violett um.

Nach vollendetem Farbenumschlag wird noch etwa zehn Minuten lang gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das 1-Amino-5-anthrachinonsulfosaure Kalium in rotvioletten schön ausgebildeten prismatischen Stäbchen ab und wird mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Dieses Rohprodukt kann ohne weiteres zur Darstellung des Rhodanids verwendet werden. Zur Analyse wurde das 1-Amino-5-anthrachinonsulfosaure Kalium noch zweimal aus Wasser umkristallisiert. Es enthält 1 Molekül Kristallwasser.

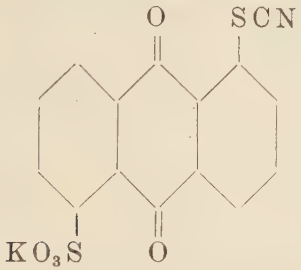
0,1250 g Substanz verloren 0,0064 g Wasser.
Für $C_{14}H_8NSO_5K + H_2O$ (Mol.-Gew. 359,32)

Berechnet:	Gefunden:
5,02%.	5,12% H_2O.

Analyse der bei 130° getrockneten Substanz:
0,1205 g Subst. ergaben 4,5 ccm N bei 19° u. 742 mm Druck
0,1114 g „ „ „ 0,0777 g $BaSO_4$.
Für $C_{14}H_8NSO_5K$ (Mol.-Gew. 341.30)

Berechnet:	Gefunden:
N. 4,11%	N. 4,17%.
S. 9,39%	S. 9,57%.

1-Rhodan-5-anthrachinonsulfosaures Kalium.



10 g 1-Amino-5-anthrachinonsulfosaures Kalium wurden in 35 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst — die Lösung hat eine grüne Farbe — und mit 3 g Natriumnitrit, gelöst in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure, unter Kühlung diazotiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Umrühren 3 Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann auf Eis gegossen. Hierbei fiel das Diazoniumsulfat in gelben rhombischen Tafeln aus. Um die Fällung zu einer vollständigen zu machen, wurde mit $(NH_4)_2SO_4$ ausgesalzen. Das abfiltrierte Diazoniumsulfat wurde in Wasser aufgeschlämmt, mit 35 ccm 20%iger Rhodankaliumlösung versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Kurz vor dem Sieden beginnt der Stickstoff zu entweichen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde noch 5—10 Minuten erhitzt. Beim Erkalten fällt das 1-Rhodan-5-anthrachinonsulfosaure Kalium kristallisiert aus und wurde mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie. Zur Analyse wurde das 1-Rhodan-5-anthrachinonsulfosaure Kalium einmal aus einer Mischung von Wasser und Eisessig im Verhältnis 5:1 umkristallisiert; es kristallisiert in braungelben zugespitzten Blättchen mit 1 Mol. Kristallwasser.

0,5385 g Substanz verloren 0,0229 g Wasser.

Für $C_{15}H_6NS_2O_5K + H_2O$ (Mol.-Gew. 401,36)

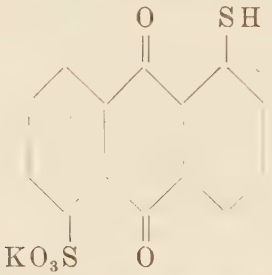
Berechnet:	Gefunden:
4,49 %.	4,25 %.

Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:
0,2702 g Subst. ergaben 8,5 ccm N bei 18° und 750 mm
0,1147 g „ „ 0,1378 g $BaSO_4$.

Für $C_{13}H_6NS_2O_5K$ (Mol.-Gew. 383,34)

Berechnet:	Gefunden:
N. 3,66 %	3,57 %
S. 16,73 %	16,50 %.

1-Merkapto-5-anthrachinonsulfosaures Kalium.

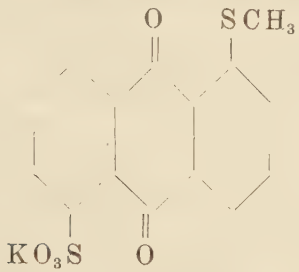


Die Aufspaltung des Rhodanids zum Merkaptan wurde zuerst in der bei den bisher untersuchten Rhodaniden üblichen Weise mit alkoholischem Kali vorgenommen. Da ich jedoch die Beobachtung machte, daß die Reaktion sich nur langsam vollzog und erst beim Zusatz von Wasser beschleunigt wurde, führte ich die Verseifung in wässriger Lösung mit verdünnter wässriger Kalilauge aus, was schneller zum Ziele führte.

5 g 1-Rhodan-5-anthrachinonsulfosaures Kalium wurden in Wasser gelöst und mit 30 ccm 10 %iger wässriger Kalilauge versetzt. Die Farbe ändert sich beim Erwärmen rasch, und zwar schlägt sie zunächst in grün um und geht dann über blaugrün in violett über. Das Merkaptan läßt sich aus dieser wässrigen

Lösung wegen seiner leichten Löslichkeit und seiner großen Neigung, sich zum Disulfid zu oxydieren, nicht isolieren. Deshalb wurde zur Charakterisierung der Methyläther des Merkaptans dargestellt.

1-Thiomethyl-5-anthrachinonsulfosaures Kalium.



5 g Rhodanid wurden in Wasser gelöst und mit 30 ccm 10%iger wässriger Kalilauge verseift. In diese warme wässrige Lösung wurde Methyljodid eingetragen. Nach sehr kurzer Zeit schlägt die Farbe der Lösung von violett in orangerot um, und beim Abkühlen kristallisiert der Methyläther in orangeroten prismatischen Stäbchenmit 2 Molekülen Kristallwasser aus. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus einer Mischung von Eisessig und Wasser im Verhältnis 1 : 4 umkristallisiert.

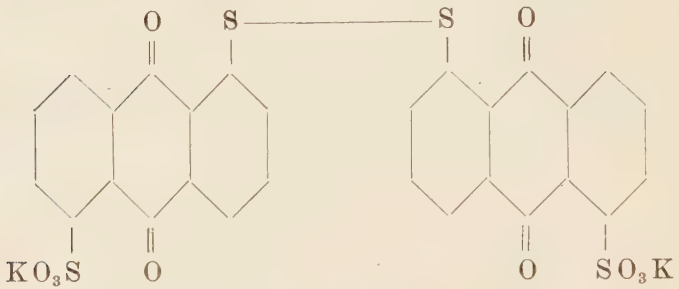
0,1470 g Substanz verloren 0,0125 g Wasser.
Für $C_{15}H_9S_2O_5K + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 408,40)

Berechnet:	Gefunden:
8,82%.	8,50% H_2O.

Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:
0,1104 g Subst. ergaben 0,1372 g $BaSO_4$.
Für $C_{15}H_4S_2O_5K$ (Mol.-Gew. 372,36)

Berechnet:	Gefunden:
S. 17,22%	17,06%.

Disulfid des 1-Merkapto-5-anthrachinonsulfosauren Kaliums.



5 g Rhodanid wurden in wässriger Lösung mit 30 ccm 10 % iger Kalilauge verseift, worauf die Lösung des Merkaptans auf 600 ccm verdünnt und während 3 Tagen Luft durch die Lösung hindurchgesaugt wurde ohne zu erwärmen, weil ich die Beobachtung machte, daß die Reaktion in der Wärme leicht wieder im entgegengesetzten Sinne verläuft. Die Farbe der Lösung veränderte sich allmählich, wurde schließlich gelb, und es schied sich ein gelber Niederschlag aus, der aber schleimig war und sich nicht filtrieren ließ. Deshalb ließ ich das Reaktionsprodukt während mehrerer Tage in geeigneten Gefäßen absitzen und zog wiederholt die überstehende klare Mutterlauge mit einem Heber ab. Auf diese Weise wurde die Flüssigkeitsmenge schließlich auf 200 ccm reduziert. Hierzu setzte ich 50 ccm Eisessig und erhitzte zum Sieden. Der Niederschlag ging in Lösung, und schon in der Hitze fiel das Disulfid in roten Prismen aus. Nachdem die Lösung sich auf 30° abgekühlt hatte, filtrierte ich das rote Disulfid ab; bei weiterem Stehen schied sich dann aus derselben Lösung ein gelber Niederschlag aus. Derselbe zeigte beim Umschütteln die schillernden Schlieren eines kristallinen Körpers, doch besteht er aus so kleinen Nädelchen, daß er sich nur sehr

schwer und auch dann nur in geringer Menge abfiltrieren ließ. Wird das Disulfid aus weniger konzentrierter Lösung umkristallisiert, so erhält man immer diese gelbe und fein kristalline Modifikation; auch aus dem roten Disulfid kann das gelbe durch Umkristallisieren erhalten werden.

Es wurden von beiden Modifikationen Kaliumbestimmungen gemacht und dadurch festgestellt, daß es sich in beiden Fällen um denselben Stoff handelt. Die Kaliumbestimmung des gelben Disulfids ergab kein sehr genaues Resultat, da dasselbe nicht in genügender Reinheit erhalten werden konnte. Ausbeute an rotem Disulfid 45% der Theorie. Das Disulfid enthält kein Kristallwasser. Das rote Disulfid, welches gut mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen war, konnte direkt zur Analyse verwandt werden.

Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:

0,1692 g Subst. ergaben 0,2227 g $BaSO_4$

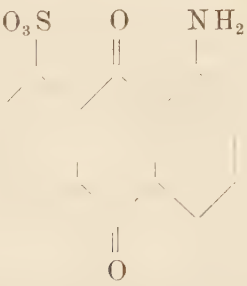
0,1947 g des roten Disulfids ergaben 0,0463 g K_2SO_4.
0,1096 g des gelben Disulfids ergaben 0,0254 g K_2SO_4.

Für $C_{28}H_{12}S_4O_{10}K_2$ (Mol.-Gew. 714,66)

Berechnet:		Gefunden:
S. 17,94%		18,07%
K. 10,96%	rotes Disulfid	10,68%
	gelbes „	10,41%.

Mit Jod als Oxydationsmittel erhielt ich ebenfalls ein schleimiges Reaktionsprodukt; auch mit Wasserstoffsuperoxyd kam ich nicht zum Ziele, da Disulfosäuren entstanden.

1-Amino-8-anthrachinonsulfosaures Kalium.



Die rohe 1-Nitro-8-Anthrachinonsulfosäure wurde in heißem Wasser gelöst und durch Zusatz von gesättigter Chlorkaliumlösung als Kaliumsalz abgeschieden. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser wurde das Kaliumsalz vollkommen rein in Form von gelben Nadeln erhalten.

25 g 1-Nitro-8-anthrachinonsulfosaures Kalium wurden in Wasser gelöst mit 50 ccm 10%iger Kalilauge versetzt, worauf in der Hitze eine Auflösung von 50 g $Na_2S + 9$ Mol. H_2O zugegeben wurde. Die dunkelrote Farbe der Lösung schlägt einen Augenblick in grün, dann in braunrot um. Beim Erkalten scheidet sich das 1-Amino-8-anthrachinonsulfosaure Kalium kristallinisch aus, doch kristallisiert es bei weitem nicht so schön wie das 1-Amino-5-anthrachinonsulfosaure Kalium. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser wurden leuchtend rote prismatische Nadeln erhalten, welche kein Kristallwasser enthalten.

Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:

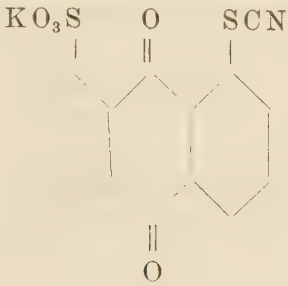
0,1335 g Subst. ergaben 5,18 ccm N bei 23° und 739 mm

0,1073 g Subst. ergaben 0,0762 g $BaSO_4$.

Für $C_{14}H_8NSO_5K$ (Mol.-Gew. 341,30)

Berechnet:	Gefunden:
N. 4,11%	4,23%
S. 9,39%	9,75%.

1-Rhodan-8-anthrachinonsulfosaures Kalium.



10 g 1-Amino-8-anthrachinonsulfosaures Kalium wurden in 35 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, — die Lösung hat eine violett-braune Farbe — mit 3 g $NaNO_2$, gelöst in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure, diazotiert und ca. 3 Stunden unter Umrühren in der Kälte sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit wird dann auf Eis gegossen; hierbei scheidet sich das Diazoniumsulfat nicht aus. Deshalb wurde auf 2 Liter verdünnt und 20 ccm 20%iger Rhodankaliumlösung zugesetzt. Das sich hierdurch bildende rötliche kristallisierte Diazorhodanid wird durch Einbringen von 500 g $(NH_4)_2SO_4$ ausgesalzen, abfiltriert, in Wasser aufgeschlämmt und verkocht. Bereits bei 15—20° beginnt die Stickstoffentwicklung. Es wird nach beendigter Stickstoffentwicklung noch etwa 10 Minuten erhitzt; beim Erkalten scheidet sich das Rhodanid kristallisiert ab, doch ist das Produkt in der Regel nicht sehr rein. Die Ausbeute betrug im günstigsten Fall 25% der Theorie. Da bei Verwendung von nicht ganz reinem Amin die Ausbeute sich noch erheblich verringerte, versuchte ich die Diazotierung in wässeriger Lösung zu vollziehen: 2 g 1-Amino-8-anthrachinonsulfosaures Kalium wurden in 400 ccm Wasser gelöst und mit 0,6 g $NaNO_2$ (in Wasser gelöst) versetzt. Dieses Gemisch wurde unter guter Kühlung in eine Lösung von 5 ccm konzentrierter Schwefel-

säure in 300 ccm Wasser gebracht und mehrere Stunden in der Kälte stehen gelassen. Bei dieser Darstellungsweise wurde eine Ausbeute von annähernd 50% der Theorie erhalten, doch ist das Produkt weniger gut kristallisiert. Das Rhodanid wurde aus Eisessig + Wasser im Verhältnis 1 : 4 umkristallisiert; es kristallisiert in braunen Prismen, die $1^1/_2$ Moleküle Kristallwasser enthalten.

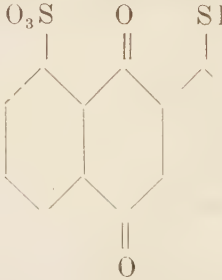
0,4719 g Substanz verloren 0,0341 g Wasser.
Für $C_{15}H_6NS_2O_5K + 1^1/_2H_2O$ (Mol.-Gew. 410,37)

Berechnet:	Gefunden:
H_2O: 6,74%	7,23%.

Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:
0,1291 g Subst. ergaben 4,3 ccm N bei 21° und 744 mm
0,1448 g Subst. ergaben 0,1733 g $BaSO_4$
Für $C_{15}H_6NS_2O_5K$ (Mol.-Gew. 383,34)

Berechnet:	Gefunden:
N. 3,66%	3,78%
S. 16,73%	16,43%.

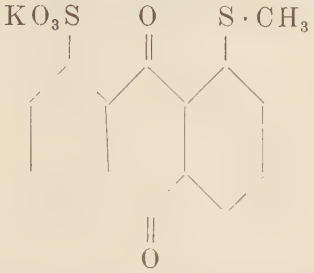
1-Merkapto-8-anthrachinonsulfosaures Kalium.



2 g 1-Rhodan-8-anthrachinonsulfosaures Kalium wurden in Wasser gelöst und mit 20 ccm 10%iger wässriger Kalilauge zum Merkaptan aufgespalten. Die Farbe schlägt beim Erwärmen rasch in braun-violett um. Zur Charakterisierung des Merkaptans wurde der

Methyläther dargestellt. Es gelang jedoch nicht, das Disulfid des 1-Merkapto-8-anthrachinonsulfosauren Kaliums darzustellen, da selbst bei langsamer Oxydation mit Luft statt des Disulfids die Disulfosäure erhalten wurde.

1-Thiomethyl-8-anthrachinonsulfosaures Kalium.



Zur Darstellung des Methyläthers wurde die wie eben beschrieben dargestellte Merkaptanlösung mit CH_3J behandelt. Der Äther kristallisierte in feinen orange-roten Nadeln; die Ausbeute betrug 50% der Theorie. Zur Analyse wurde der Methyläther aus Eisessig + Wasser im Verhältnis 1:5 umkristallisiert.

Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:

0,1043 g Substanz ergaben 0,1307 g $BaSO_4$.

Für $C_{15}H_9S_2O_5K$ (Mol.-Gew. 372,36)

Berechnet:	Gefunden:
S 17,22%	17,23%.

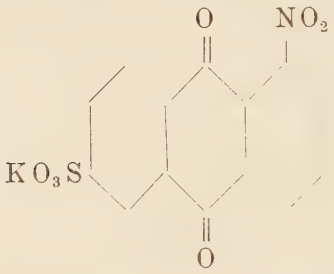
Nitrierung der β-Anthrachinonsulfosäure.

Nach den Angaben in der Zeitschrift „Die Chemische Industrie“ 1909, 32,477 verfuhr ich in folgender Weise:

50 g β-Anthrachinonsulfosäure (Alkalisalz) wurden in 500 g konzentrierte Schwefelsäure bei 70—80° auf dem Dampfbad unter Umrühren eingetragen; die Lösung hat eine gelb-braune Farbe. Nach erfolgter Lösung wurden 100 g rauchende Salpetersäure langsam aus einem Tropftrichter zugegeben, worauf 8 Stunden unter

dauerndem Rühren auf 80—90° erhitzt wurde. Dann läßt man stehen; dabei fällt die gebildete 1-Nitro-6-Anthrachinonsulfosäure aus, während die 1-Nitro-7-Anthrachinonsulfosäure in Lösung bleibt. Beide werden durch Absaugen auf Asbest von einander getrennt.

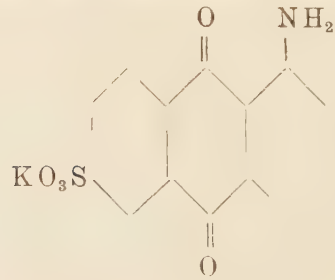
1-Nitro-6-anthrachinonsulfosaures Kalium.



Die auf dem Filter gebliebene 1-Nitro-6-Anthrachinonsulfosäure wurde mit wenig Wasser angerührt stehen gelassen. Nach dem Filtrieren ist sie dann frei von der 1-Nitro-7-Anthrachinonsulfosäure. Die 1-Nitro-6-Anthrachinonsulfosäure wurde in heißem Wasser gelöst und das Kaliumsalz durch Zusatz gesättigter Chlorkaliumlösung zur Abscheidung gebracht.

Aus der konzentrierten schwefelsauren Lösung wurde die 1-Nitro-7-Anthrachinonsulfosäure durch Giessen auf Eis ausgefällt und das Kaliumsalz derselben in analoger Weise dargestellt.

1-Amino-6-anthrachinonsulfosaures Kalium.



10 g 1-Nitro-6-anthrachinonsulfosaures Kalium wurden in 1 Liter Wasser gelöst (gesättigte Lösung), auf 2000 ccm verdünnt (da sonst die Nitrosulfosäure beim Zusatz des Alkalis wieder ausfällt), 50 ccm 10%ige Kalilauge zugesetzt und mit 30 g $Na_2S + 9\ H_2O$ in 150 ccm Wasser reduziert. Das Amin ist viel leichter im Wasser löslich als die Nitroverbindung und fällt deshalb beim Erkalten nicht aus. Die Lösung mußte bis auf 350 ccm eingedampft werden, dann wurde eine Ausbeute von 60% der Theorie erhalten. Das Amin kristallisiert in sehr schönen leuchtend roten feinen Prismen. Zur Analyse wurde es aus einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und Alkohol umkristallisiert. Es enthält $3^1/_2$ Mol. Kristallwasser.

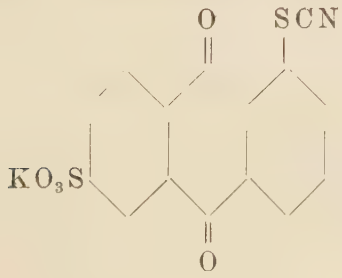
0,6993 g Substanz verloren 0,1210 g Wasser.
Für $C_{14}H_8NSO_5K + 3^1/_2\ H_2O$ (Mol.-Gew. 404,36)

Berechnet:	Gefunden:
H_2O: 17,57%	17,30%.

Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:
0,1007 g Subst. ergaben 3,8 ccm N bei 22° und 745 mm
0,1277 g Subst. ergaben 0,0878 g $BaSO_4$.
Für $C_{14}H_8NSO_5K$ (Mol.-Gew. 341,30)

Berechnet:	Gefunden:
N. 4,11%	4,15%
S. 9,39%	9,44%.

1-Rhodan-6-anthrachinonsulfosaures Kalium.



5 g 1-Amino-6-anthrachinonsulfosaures Kalium wurden in 17 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 1,5 g $NaNO_2$ in 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure diazotiert. 5 Stunden wurde unter Kühlen gerührt und dann auf Eis gegossen. Das Diazoniumsulfat fiel in gelben rhombischen Tafeln aus; es wurde mit $(NH_4)_2SO_4$ ausgesalzen und abfiltriert. Nachdem es in Wasser aufgeschlämmt worden war, wurden 10 ccm 20%ige Rhodankaliumlösung zugesetzt, worauf verkocht wurde. Die Zersetzung findet erst zwischen 70° und 80° statt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde noch 5 Minuten gekocht. Beim Erkalten fiel das Rhodanid in gelben Nadeln aus und wurde mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie. Das Rhodanid ist in Wasser sehr schwer löslich, nur 0,3 g lösen sich in 2 Liter Wasser, und deshalb schwer umzukristallisieren, weshalb keine sehr genauen Analysen erhalten werden konnten. Zur Analyse wurde das Rhodanid einmal aus Eisessig + Wasser im Verhältnis 1 : 10 umkristallisiert. Es enthält 1 Mol. Kristallwasser.

0,1066 g Substanz verloren 0,0050 g Wasser.

Für $C_{15}H_6NS_2O_5K + H_2O$ (Mol.-Gew. 401,36)

Berechnet:	Gefunden:
H_2O: 4,49%.	4,69%.

Analyse der bei 160° getrockneten Substanz:

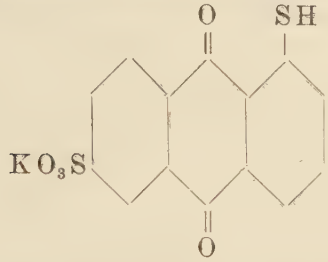
0,1011 g Subst. ergaben 3,4 ccm N bei 19° und 749 mm

0,1423 g Subst. ergaben 0,1663 g $BaSO_4$.

Für $C_{15}H_6NS_2O_5K$ (Mol.-Gew. 383,34)

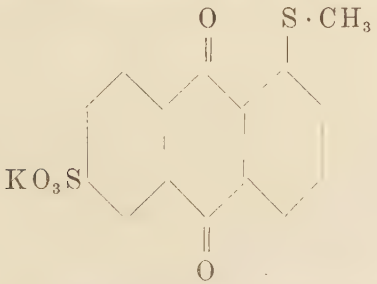
Berechnet:	Gefunden:
N. 3,66%	3,79%
S. 16,73%	16,05%.

1-Merkapto-6-anthrachinonsulfosaures Kalium.



2 g 1-Rhodan-6-anthrachinonsulfosaures Kalium wurden in 1500 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 30 ccm 10%iger Kalilauge verseift. Die Farbe schlägt von hellgelb über grün rasch in violett um. Schon bei der Verseifung wurde ein Teil des Merkaptans zum Disulfid oxydiert und dieses durch Abfiltrieren entfernt. Aus der in dieser Weise hergestellten Merkaptanlösung wurde einerseits der Methyläther andererseits das Disulfid erhalten.

1-Thiomethyl-6-anthrachinonsulfosaures Kalium.



Der Methyläther, aus der Merkaptanlösung durch Behandeln mit CH_3J erhalten, kristallisiert in langen Prismen von orangeroter Farbe. Zur Analyse wurde der Äther in folgender Weise umkristallisiert: Er wurde in Wasser + Eisessig im Verhältnis 1 : 5 gelöst und hierzu ein gleiches Volumen Alkohol gegeben, worauf der Äther beim Stehen in

der Kälte in schönen Kristallen mit 2 Molekülen Kristallwasser erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

0,4050 g Substanz verloren 0,0333 g Wasser.

Für $C_{15}H_9S_2O_5K + 2\,H_2O$ (Mol.-Gew. 408,40)

Berechnet:	Gefunden:
H_2O: 8,82%	8,22%.

Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:

0,1021 g Subst. ergaben 0,1269 g $BaSO_4$.

Für $C_{15}H_9S_2O_5K$ (Mol.-Gew. 372,36)

Berechnet:	Gefunden:
S 17,22%	17,07%.

Disulfid des 1-Merkapto-6-anthrachinonsulfosauren Kaliums.

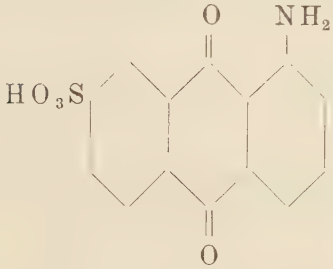
Durch die Lösung des 1-Merkapto-6-anthrachinonsulfosauren Kaliums wurde ein Tag lang unter mehrfachem Erwärmen Luft hindurchgeleitet, wobei die Farbe der Lösung allmählich von violett in dunkelgelb umschlug. Das Disulfid setzte sich als gelber Niederschlag zu Boden, ließ sich jedoch nicht filtrieren. Es wurde deshalb die Mutterlauge in geeigneten Gefäßen vom Niederschlag mit dem Heber getrennt, und alsdann mit etwa 2½ Liter Eisessig + Wasser im Verhältnis 1 : 10 erhitzt, doch konnte eine vollkommene Lösung auch bei noch stärkerer Verdünnung nicht erhalten werden. Der aus dieser Aufschlämmung sich

absetzende Niederschlag besteht aus gelben unvollkommen entwickelten Prismen; er läßt sich filtrieren und wurde mit Alkohol und Äther ausgewaschen.

Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:
0,1075 g Subst. ergaben 0,1387 g $BaSO_4$.
Für $C_{28}H_{12}S_4O_{10}K_2$ (Mol.-Gew. 714,66)

Berechnet:	Gefunden:
S 17,94%	17,72%.

1-Amino-7-anthrachinonsulfosäure.



Die 1-Amino-7-anthrachinonsulfosäure stellte ich mir nicht selbst durch Reduktion der 1-Nitro-7-Anthrachinonsulfosäure her, sondern ging bei den Arbeiten über diese Reihe, welche ich vor allen anderen Reihen zuerst untersuchte, von dem 1-Amino-7-anthrachinonsulfosauren Natrium aus, welches mir von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld gütigst überlassen wurde. Später stellte ich zum Vergleich das 1-Amino-7-anthrachinonsulfosaure Kalium aus dem 1-Nitro-7-anthrachinonsulfosauren Kalium durch Reduktion her. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und wird am besten durch Aussalzen aus der Lösung abgeschieden.

Da das 1-Amino-7-anthrachinonsulfosaure Natrium sich wegen seiner leichten Löslichkeit aus Wasser nicht, aus anderen Lösungsmitteln (Eisessig, Äthylalkohol, Methylalkohol) nur äußerst schwer umkristallisieren ließ, wurde durch verdünnte Schwefelsäure

die freie Säure abgespalten. Diese fällt in kleinen, violettroten strahlenförmig vereinigten Nadeln aus. Sie ist in Wasser nicht sehr leicht löslich, wurde abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Zur Analyse wurde die 1-Amino-7-anthrachinonsulfosäure noch zweimal aus Wasser umkristallisiert.

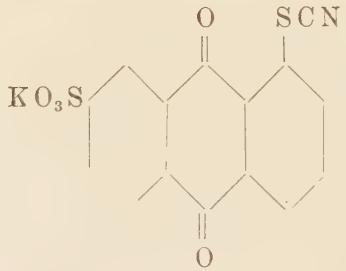
Analyse der bei 130° getrockneten Substanz:

0,1546 g Subst. ergaben 0,3142 g CO_2 und 0,0487 g H_2O
0,1100 g Subst. ergaben 0,0826 g $BaSO_4$.

Für $C_{14}H_9NSO_5$ (Mol.-Gew. 303,32)

Berechnet:	Gefunden:
C. 55,42%	55,43%
H. 2,97%	3,52%
S. 10,58%	10,31%.

1-Rhodan-7-anthrachinonsulfosaures Kalium.



1 g 1-Amino-7-anthrachinonsulfosaures Natrium wurde in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst — die Lösung hat eine gelbbraune Farbe — und zur Entfernung der infolge von Verunreinigungen (NaCl) entstehenden Salzsäure erwärmt. Die wieder abgekühlte Lösung wurde unter Kühlung mit einer Auflösung von 0,3 g $NaNO_2$ in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure diazotiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Kühlung mit Eis und öfterem Umrühren etwa 3 Stunden stehen gelassen und dann auf zerkleinertes Eis gegossen. Zur vollständigen Abscheidung wurde mit $(NH_4)_2SO_4$ aus-

gesalzen und abfiltriert. Das Diazoniumsulfat wird in Wasser aufgeschlämmt, mit 5 ccm 20%iger Rhodankaliumlösung versetzt und erwärmt. Bei 50° beginnt der Stickstoff zu entweichen und die Lösung nimmt eine dunklere Farbe an. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde noch etwa 5 Minuten gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz des Rhodanids kristallisiert aus. Nach längerem Stehen wird filtriert und mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Zur Analyse wurde das Rhodanid zweimal aus Eisessig + Wasser im Verhältnis 1 : 4 umkristallisiert. Es bildet hellgelbe Prismen mit 1 Mol. Kristallwasser. Die Ausbeute betrug 60% der Theorie.

Bei der Verarbeitung größerer Mengen, z. B. beim Ausgehen von 10 g 1-Amino-7-anthrachinonsulfosaurem Natrium, wurden wesentlich schlechtere Ausbeuten erzielt und wiederholt schleimige Reaktionsprodukte erhalten, die sich jedoch durch Umkristallisieren in die kristallisierte Form überführen ließen.

1,1163 g Substanz verloren 0,0610 g Wasser.

Für $C_{15}H_6NS_2O_5K + H_2O$ (Mol.-Gew. 401,36)

Berechnet:	Gefunden:
H_2O: 4,49%	5,47%.

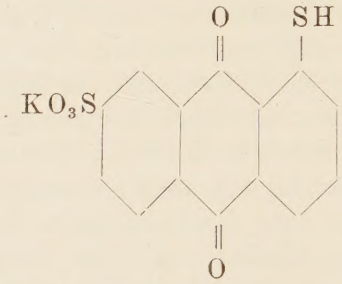
Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:

0,1344 g Subst. ergaben 0,2308 g CO_2 und 0,0254 g H_2O
0,1900 g Subst. ergaben 6,3 ccm N bei 21° und 752 mm
0,1792 g Subst. ergaben 0,2167 g $BaSO_4$.

Für $C_{15}H_6NS_2O_5K$ (Mol.-Gew. 383,34)

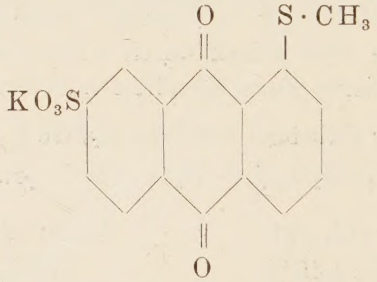
Berechnet:	Gefunden:
C. 46,96%	46,83%
H. 1,58%	2,11%
N. 3,66%	3,72%
S. 16,73%	16,60%.

1-Merkapto-7-anthrachinonsulfosaures Kalium.



Die Merkaptanlösung wurde wie in den andern Fällen durch Verseifen des Rhodanids mit wässrigem Alkali hergestellt. Hierbei schlägt die Farbe von gelb rasch über grün in violett um.

1-Thiomethyl-7-anthrachinonsulfosaures Kalium.



2 g Rhodanid wurden wie in den übrigen Fällen verseift und mit CH_3J behandelt. Der Methyläther fiel in orange-roten Nadeln aus und wurde zur Analyse aus Eisessig + Wasser im Verhältnis 1 : 4 umkristallisiert.

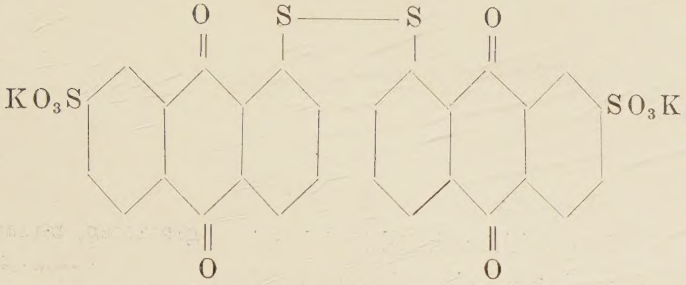
Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:

0,1048 g Substanz ergaben 0,1342 g $BaSO_4$.

Für $C_{15}H_9S_2O_5K$ (Mol.-Gew. 372,36)

Berechnet:	Gefunden:
S. 17,22 %	17,58 %.

Disulfid des 1-Merkapto-7-anthrachinonsulfosauren Kaliums.



2 g 1-Rhodan-7-anthrachinonsulfosaures Kalium wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm 10%iger Kalilauge verseift, worauf während 8 Stunden durch die Lösung Luft hindurchgeleitet wurde. Die Farbe der Lösung schlägt während der Oxydation allmählich von violett in dunkelgelb um. Nachdem der Farbenumschlag beendet ist, dampft man die klare Lösung auf 100 ccm ein und versetzt in der Hitze mit dem gleichen Volumen Alkohol. Beim Erkalten kristallisiert dann das Disulfid in hellgelben Tafeln mit 5 Mol. Kristallwasser aus.

0,1429 g Substanz verloren 0,0176 g Wasser.

Für $C_{28}H_{12}S_4O_{10}K_2 + 5\,H_2O$ (Mol.-Gew. 804,74)

Berechnet:	Gefunden:
H_2O: 12,30%	12,32%.

Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:

0,1266 g Subst. ergaben 0,1592 g $BaSO_4$.

Für $C_{28}H_{12}S_4O_{10}K_2$ (Mol.-Gewicht 714,66)

Berechnet:	Gefunden:
S 17,94%	17,27%.

Zum Schlusse möchte ich mir gestatten, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Gattermann, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, und der mich jederzeit mit Rat und Hilfe wohlwollend unterstützt hat, meinen innigsten Dank auszusprechen.